

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001002724
PUBLICATION DATE : 09-01-01

APPLICATION DATE : 24-06-99
APPLICATION NUMBER : 11178552

APPLICANT : TOSOH CORP;

INVENTOR : YOSHIDA OSAMU;

INT.CL. : C08F 4/69 C08F110/02

TITLE : ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND ETHYLENE TRIMERIZATION USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst capable of efficiently producing in high selectivity 1-hexene useful as a raw material comonomer for linear low- density polyethylenes, from ethylene by including a specific chromium complex, an alkylmetallic compound and a specific amine compound.

SOLUTION: This catalyst is obtained by including the following at least three components: (A) a chromium complex coordinated with a neutral multidentate ligand, (B) an alkylmetallic compound and (C) an aromatic t-amine compound (except imine) and/or nitrogen-contg. heterocyclic compound, wherein it is preferable that the component A is a complex represented by the formula: $ACrB_n$ (A is a neutral multidentate ligand; (n) is 1-3; B is H, a 1-10C alkyl, a carboxylate, or the like), a chromium complex with the multidentate ligand having tripod-type structure and coordinated facially, esp. tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2724

(P2001-2724A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 8 F 4/69

C 0 8 F 4/69

4 J 0 2 8

110/02

110/02

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平11-178552

(22) 出願日 平成11年6月24日 (1999.6.24)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 三村 英之

山口県新南陽市土井2-15-4

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6丁目7-8

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂町366-1

(72) 発明者 吉田 統

三重県桑名市新西方5-304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びこれを用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 (a) 中性の多座配位子が配位したクロム錯体、(b) アルキル金属化合物及び(c) 三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び/または窒素含有複素環式化合物の少なくとも3成分からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 中性の多座配位子が配位したクロム錯体、(b) アルキル金属化合物及び(c) 三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び/または窒素含有複素環式化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】中性の多座配位子が配位したクロム錯体が、下記一般式(1)



(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1～3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のカルボキシレート基、炭素数1～10のジケトナート基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシド基、チオアルコキシド基、カルボニル配位子、アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子及びスルフィド配位子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される錯体であることを特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】中性の多座配位子が三脚型構造を有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項4】中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】中性の多座配位子がトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)メタンであることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】上記一般式(1)におけるBが、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシド基、チオアルコキシド基及びカルボニル配位子からなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】アルキル金属化合物が、下記一般式(2)



(式中、pは $0 < p \leq 3$ であり、qは $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p + q$ は1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシド基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項8】請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒及びこれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒を用いることは公知である。例えば、特開平10-7712号公報には特定の窒素配位子が配位したクロムの塩錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には環状ポリアミンまたはヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。また、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低く、工業的な観点から十分なものではなかった。また、特開平10-231317号公報に記載の方法も触媒活性は低かった。さらに、選択性に関しても1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0004】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造することができるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、中性の多座配位子が配位したクロム錯体、アルキル金属化合物及び特定のアミン化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒を用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、(a) 中性の多座配位子が配位したクロム錯体、(b) アルキル金属化合物及び(c) 三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び/または窒素含有複素環式化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0008】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、(c)三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び/または窒素含有複素環式化合物が用いられる。三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)としては特に限定されるものではないが、例えば、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N,N-ジイソプロピルアニリン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジベンジルアニリン、ジフェニルメチルアミン、トリフェニルアミン、トリス(p-メチルフェニル)アミン、トリス(m-メチルフェニル)アミン、トリス(o-メチルフェニル)アミン、N,N-ジメチル-o-トルイジン、N,N-ジメチル-m-トルイジン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N,2,3-テトラメチルアニリン、N,N,2,4-テトラメチルアニリン、N,N,2,5-テトラメチルアニリン、N,N,2,6-テトラメチルアニリン、N,N,3,4-テトラメチルアニリン、N,N,3,5-テトラメチルアニリン、N,N-2,3,4-ペンタメチルアニリン、N,N-2,3,5-ペンタメチルアニリン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリン、N,N-3,4,5-ペンタメチルアニリン、N,N-2,3,4,5,6-ヘキサメチルアニリン、N,N-ジメチル-2-エチルアニリン、N,N-ジメチル-3-エチルアニリン、N,N-ジメチル-4-エチルアニリン、N,N-ジメチル-6-エチル-o-トルイジン、N,N-ジメチル-2-イソプロピルアニリン、N,N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N,N-ジメチル-2-tert-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-4-tert-ブチルアニリン、N,N-ジメチル-2,6-ジエチルアニリン、N,N-ジメチル-6-イソプロピル-o-トルイジン、N,N-ジメチル-2-フルオロアニリン、N,N-ジメチル-3-フルオロアニリン、N,N-ジメチル-4-フルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,4-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,5-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,6-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-3,4-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-3,5-ジフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,4-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,5-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,4,6-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-3,4,5-トリフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,4,5-テトラフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリン、N,N-ジメチル-2-クロロアニリン、N,N-ジメチル-3-クロロアニリン、N,N-ジメチル-4-クロロア

ニリン、N,N-ジメチル-2-ブromoアニリン、N,N-ジメチル-3-ブromoアニリン、N,N-ジメチル-4-ブromoアニリン、N,N-ジメチル-o-アニシジン、N,N-ジメチル-m-アニシジン、N,N-ジメチル-p-アニシジン、N,N-ジメチル-o-フェネチジン、N,N-ジメチル-m-フェネチジン、N,N-ジメチル-p-フェネチジン、N,N-ジメチル-1-アミノナフタレン、N,N-ジメチル-2-アミノナフタレン、N,N-ジメチル-1-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-2-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-3-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-4-アミノフルオレン、N,N-ジメチル-5-アミノインダン、N,N-ジメチル-2-アミノビフェニル、N,N-ジメチル-4-アミノビフェニル、N,N-ジメチル-p-トリメチルシリルアニリン等が挙げられる。

【0009】また、窒素含有複素環式化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、3-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2,3-ジメチルピリジン、2,4-ジメチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、2,6-ジメチルピリジン、2,3,4-トリメチルピリジン、2,3,5-トリメチルピリジン、2,4,6-トリメチルピリジン、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-イソプロピルピリジン、4-イソプロピルピリジン、2-tert-ブチルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、2,6-ジエチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2-メチル-6-エチルピリジン、2-メチル-6-イソプロピルピリジン、2-フルオロピリジン、3-フルオロピリジン、4-フルオロピリジン、2,3-ジフルオロピリジン、2,4-ジフルオロピリジン、2,5-ジフルオロピリジン、2,6-ジフルオロピリジン、2,3,4-トリフルオロピリジン、2,3,5-トリフルオロピリジン、2,4,6-トリフルオロピリジン、ペンタフルオロピリジン、2-クロロピリジン、3-クロロピリジン、4-クロロピリジン、2-ブromoピリジン、3-ブromoピリジン、4-ブromoピリジン、2-メトキシピリジン、3-メトキシピリジン、4-メトキシピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、アシリジン等が挙げられる。

【0010】これらのうち触媒活性の面から、三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)が好ましく用いられ、より好ましくはN,N-ジメチルアニリン、ジフェニルメチルアミン及びトリフェニルアミンが用いられる。また、上記(c)三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び/または窒素含有複素環式化合物(以下、

(c)成分と称する。)はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0011】また、この(c)成分の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.01~10000当量であり、好ましくは0.05~3000当量、より好ましくは0.1~1000当量である。(c)成分の使用量がクロム錯体1モルに対し0.01当量未満の場合は十分な活性が得られず、逆に10000当量を越える場合は触媒活性が増加せず経済的でない。

【0012】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、(a)中性の多座配位子が配位したクロム錯体が用いられる。中性の多座配位子が配位したクロム錯体は、下記一般式(1)

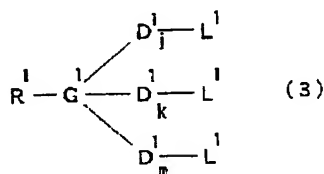


(式中、Aは中性の多座配位子である。nは1~3の整数であり、Bは水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のカルボキシレート基、炭素数1~10のジケトナート基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシド基、チオアルコキシド基、カルボニル配位子、アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子及びスルフィド配位子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される錯体が好適なものとして挙げられる。

【0013】ここで、クロム錯体に配位させる中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(3)

【0014】

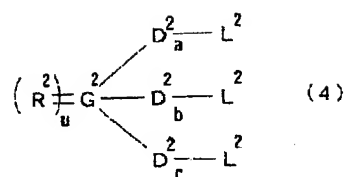
【化1】



【0015】(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0~6の整数である。D¹はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素基、炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のアリール基を表す。)または下記一般式(4)

【0016】

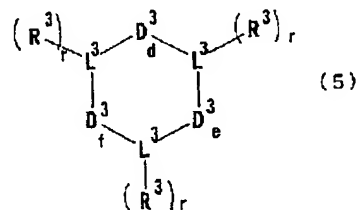
【化2】



【0017】(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0~6の整数であり、uは0または1の整数である。D²はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素またはリン、R²は酸素またはイオウを表す。)で示される三脚型構造を有する多座配位子、下記一般式(5)

【0018】

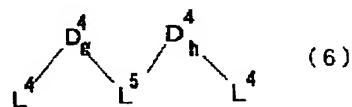
【化3】



【0019】(式中、d, e, fはそれぞれ独立して1~6の整数であり、rは0または1の整数である。D³はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L³はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素、R³は炭素数1~10のアルキル基または炭素数1~10のアリール基を表す。)で示される環状型構造を有する多座配位子及び下記一般式(6)

【0020】

【化4】



【0021】(式中、g, hはそれぞれ独立して0~6の整数である。D⁴はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L⁴及びL⁵はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。)で示されるブリッジ型構造を有する多座配位子等が挙げられる。

【0022】上記一般式(3)、(4)、(5)及び(6)において、D¹、D²、D³及びD⁴としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0023】一般式(3)、(4)及び(6)におい

て、 L^1 、 L^2 及び L^4 で示される周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0024】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の複素環基類が挙げられる。これらの複素環基の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

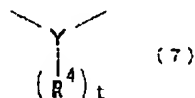
【0025】一般式(3)における R^1 は特に限定されるものではないが、例えば、水素基類、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンジル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1~10のアルキル基類またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数1~10のアリール基類が挙げられる。

【0026】一般式(5)において、 L^3 としては特に限定されるものではないが、例えば、リン原子、酸素原子またはイオウ原子等が挙げられる。また、 R^3 としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~10のアルキル基類、またフェニル基、p-メチルフェニル基等の炭素数1~10のアリール基類が挙げられる。

【0027】一般式(6)において、 L^5 で示される周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基としては特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(7)

【0028】

【化5】



【0029】(式中、 t は0または1の整数である。 Y はリン原子、酸素原子またはイオウ原子、 R^4 は炭素数

1~10のアルキル基または炭素数1~10のアリール基を表す。)または下記一般式(8)

【0030】

【化6】



【0031】(式中、 Z は酸素原子、イオウ原子、もしくは水素基、アルキル基またはアリール基を有するリン原子を表す。)で示されるものが挙げられる。

【0032】ここで、 R^4 としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~10のアルキル基類、またはフェニル基、p-メチルフェニル基等の炭素数1~10のアリール基類が挙げられる。また、一般式(8)のアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等、アリール基としては、フェニル基、p-メチルフェニル基等が挙げられる。

【0033】上記一般式(3)または(4)で示される三脚型構造を有する多座配位子として通常用いられるものは特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)プロパン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)ブタン、1,1,1-トリス(エトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(プロポキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(ブトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(フェノキシメチル)エタン、トリフリルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタン、1,1,1-トリフリルエタン、トリフリルアミン、トリフリルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含酸素多座配位子類、1,1,1-トリス(メチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリス(ブチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリス(フェニルチオメチル)エタン、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ多座配位子類、1,1,1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1,1,1-トリス(ジフェニルアミノメチル)エタン、トリス(ピラゾリル)メタン、トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリス(2-ピリジル)アミン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ピリジル)ヒドロキシメタン、トリス

(1-イミダゾリル)メタン等の含窒素多座配位子類、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン等の含リン多座配位子類が挙げられる。

【0034】また、一般式(5)で示される環状型構造を有する多座配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリ-*n*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリ-*n*-ブチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリベンジル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリエチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*i*-プロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリ-*n*-ブチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリシクロヘキシル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、1, 4, 7-トリフェニル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の含窒素多座配位子類、1, 3, 5-トリチアシクロヘキサン、1, 4, 7-トリチアシクロノナン、1, 4, 7, 10-テトラチアシクロデカン、1, 5, 9, 13-テトラチアヘキサデカン等の含イオウ多座配位子類、1, 3, 5-トリオキサシクロヘキサン、1, 4, 7-トリオキサシクロノナン、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6等の含酸素多座配位子類が挙げられる。

【0035】一般式(6)で示されるブリッジ型構造を有する多座配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ビス(ジメチルホスフィノエチル)メチルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン等の含リン多座配位子類、ジエチレントリアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)メチルアミン、ビス(ジエチルアミノエチル)エチルアミン、ビス(フェニルアミノエチル)アミン、 α 、 α' 、 α'' -トリピリジン、2, 6-ビス(2-フェニル-2-アザエテニル)ピリジン、ビス[3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム]等の含窒素多座配位子類、ジエチレングリコールメチルエーテル、ビス(メトキシエチル)エーテル、ビス(エトキシエチル)エーテル、ビス(ブトキシエチル)エーテル、(1-ブトキシエチル)(メトキシエチル)エーテル等の含酸素多座配

位子類が挙げられる。

【0036】また、上記一般式(1)のBにおいて、炭素数1~10の炭化水素基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等が挙げられる。炭素数1~10のカルボキシレート基としては特に限定されるものではないが、例えば、アセテート基、ナフテネート基または2-エチルヘキサノエート基等が挙げられる。炭素数1~10のジケトナート基としては特に限定されるものではないが、例えば、アセチルアセトナート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基、ジフェニルアミド基、*N*-メチルアニリドまたはアニリド基等が挙げられる。イミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミド等が挙げられる。アルコキシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、プロポキシド基、ブトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。チオアルコキシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、チオメトキシド基、チオエトキシド基、チオプロポキシド基、チオブトキシド基またはチオフェノキシド基等が挙げられる。アレーン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンまたはナフタレン等が挙げられる。アルケン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンまたはデセン等が挙げられる。アルキン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレンまたはジフェニルアセチレン等が挙げられる。アミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミンまたはトリブチルアミン等が挙げられる。イミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミンまたはメチルエチルケトンイミン等が挙げられる。ニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリルまたはベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、*n*-ブチルイソニトリルまたはフェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンまたはトリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスフィンオキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例え

は、トリフェニルホスフィンオキシドまたはトリフェニルホスフィンオキシドに挙げられる。ホスファイト配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスファイト、トリブチルホスフィンまたはトリエチルホスファイト等が挙げられる。エーテル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホンまたはジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシドまたはジブチルスルホキシド等が挙げられる。スルフィド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィドまたはブチルスルフィド等が挙げられる。

【0037】上記一般式(1)で示される中性の多座配位子が配位したクロム錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタントリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタントリス(ジメチルアミド)クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタントリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリエトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリチオブトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルルメタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(5-メチル-2-フリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリフルルアミンクロムトリカルボニル(0)、トリフルルホスフィンクロムトリカルボニル(0)、トリフルルホスフィンオキシドクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(チエニル)メタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-

ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタントリス(ジエチルアミド)クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタントリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタントリス[ビス(トリメチルシリル)アミド]クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタントリス(ベンゾフェノンイミド)クロム(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリエトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリチオブトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタントルエンクロム(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(エチレン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(フェニルアセチレン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジメチルアニリン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ベンゾフェノンイミン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(アセトニトリル)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(4-ブチルイソニトリル)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(トリブチルホスフィン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(トリブチルホスフィンオキシド)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(トリフェニルホスファイト)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(テトラヒドロフラン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジメチルスルホン)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジメチルスルホキシド)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロム(ジブチルスルフィド)ジカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-ピリジル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-ピリジル)アミンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-

ーピリジル)ホスフィンクロムトリカルボニル(0)、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシドクロムトリカルボニル(0)、トリス(1-イミダゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン-トリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)等の三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0038】また、1, 3, 5-トリエチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリクロライド(III)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムジクロライド(III)、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロム(III)、ジクロロフェニルクロム-1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロム(III)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリクロライド(III)、1, 3, 5-トリ-*i*-プロピル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサ-トリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、1, 3, 5-トリシクロヘキシル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリアザシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンクロムトリクロライド(III)、1, 4, 7-トリ-*i*-プロピル-1, 4, 7-トリアザシクロノナンクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリチアシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、1, 4, 7-トリチアシクロノナンクロムトリカルボニル(0)、1, 3, 5-トリオキサシクロヘキサクロムトリカルボニル(0)、1, 4, 7-トリオキサシクロノナンクロムトリカルボニル(0)等の環状型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0039】さらに、ビス(ジメチルホスフィノエチル)メチルホスフィンクロムトリクロライド(II

I)、ビス(ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィンクロムトリカルボニル(0)、ビス(ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィンクロムトリクロライド(III)、ジエチレントリアミンクロムトリカルボニル(0)、ビス(ジメチルアミノエチル)メチルアミンクロムトリクロライド(III)、 α , α' , α'' -トリピリジンクロムトリクロライド(III)、2, 6-ビス(2-フェニル-2-アザエテニル)ピリジンクロムトリクロライド(III)、ビス[3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム]クロムトリクロライド(III)、ビス(メトキシエチル)エーテルクロムトリクロライド(III)、ビス(エトキシエチル)エーテルクロムトリクロライド(III)等のブリッジ型構造を有する多座配位子が配位したクロム錯体が挙げられる。

【0040】これらのうち1-ヘキセン選択性や触媒活性の面から、一般式(1)の中性の多座配位子としては三脚型構造を有する多座配位子が好ましく用いられる。また、Bとしてはカルボニル配位子、炭素数1~10の炭化水素基、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシド基及びチオアルコキシド基が好ましく用いられる。より好ましくは三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロムのカルボニル錯体、三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロムのハロゲン錯体及び三脚型構造を有する多座配位子が配位したクロムのアミド錯体が用いられる。さらに好ましくは、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン-トリス(ジイソプロピルアミド)クロム(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリカルボニル(0)等が用いられる。

【0041】本発明において、上記の中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、中性の多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法[例えば、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)及びAngew. Chem. Int. Ed. Engl., 33, 1877 (1994)等]により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、クロムヘキサカルボニル(0)、ペンタカルボニル(トリフェニルホスフィン)クロム(0)、テトラカルボニルビス(エチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロヘプタトリエン)クロム(0)、トリカ

ルボニルトリス(アセトニトリル)クロム(0)、トリカルボニルトリス(トリフェニルホスファイト)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、シクロヘキシルイソニトリルジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリブチルホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム(I)ダイマー、ヒドリドトリカルボニル(シクロペンタジエニル)クロム(III)等のクロムカルボニル化合物類、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、臭化クロム(III)、臭化クロム(II)、ヨウ化クロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムクロライド(III)、トリス(1,4-ジオキサン)クロムクロライド(III)、トリス(ジエチルエーテル)クロムクロライド(III)、トリス(ピリジン)クロムクロライド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムクロライド(III)等のクロムハロゲン化合物類、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ジソプロピルアミド)(III)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリス(ジエチルアミド)(III)等のクロムアミド類、クロム(IV)トキソキシド等のクロムアルコキシド類、クロム(III)アセチルアセトナート等のクロムジケトナート類、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)アセテート、クロム(III)ナフテネート等のクロムカルボン酸塩類が挙げられる。

【0042】中性の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0043】また、錯体形成反応の温度は、-80℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは20~200℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分~48時間、好ましくは5分~24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0044】中性の多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量化触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0045】本発明においては、中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである〔化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(裳華房)〕。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0046】本発明において使用される(b)アルキル金属化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(2)



(式中、pは $0 < p \leq 3$ であり、qは $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1~3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシド基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0047】上記一般式(2)において、炭素数1~10のアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、ブトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0048】なお、上記一般式(2)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1.5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0049】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチ

ウム、n-ブチルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-ドデシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、n-ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0050】これらの入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で用い得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0051】アルキル金属化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1~10000当量であり、好ましくは3~3000当量、より好ましくは5~2000当量である。

【0052】本発明の(a)中性の多座配位子が配位したクロム錯体(以下、(a)成分と称す。)、(b)アルキル金属化合物(以下、(b)成分と称す。)及び(c)三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び/または窒素含有炭素置換化合物((c)成分)からなるエチレンの三量化触媒は、前記の(a)成分、(b)成分及び(c)成分を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0053】この触媒を調製する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1lあたり0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、

クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0054】また、前記の(a)成分、(b)成分及び(c)成分を接触させる際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~12時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0055】本発明のエチレンの三量化反応は、前記の(a)成分、(b)成分及び(c)成分からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、(a)成分、(b)成分及び(c)成分を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、または(a)成分、(b)成分及び(c)成分を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。

【0056】具体的には、前者の場合は、(1)(a)成分、(b)成分、(c)成分及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)(b)成分を含む溶液に(a)成分、(c)成分及びエチレンを導入する、(3)(a)成分、(c)成分を含む溶液に(b)成分及びエチレンを導入する、(4)(b)成分及び(c)成分を含む溶液に(a)成分及びエチレンを導入する、(5)(a)成分を含む溶液に(b)成分、(c)成分及びエチレンを導入する、という方法により触媒を調製することができる。また、後者の場合は、(1)(a)成分及び(c)成分を含む溶液に(b)成分を導入する、(2)(b)成分及び(c)成分を含む溶液に(a)成分を導入する、(3)(b)成分を含む溶液に(a)成分及び(c)成分を導入する、(4)(a)成分を含む溶液に(c)成分と(b)成分を導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0057】本発明においては、必要に応じて(a)成分、(b)成分及び(c)成分からなる触媒に光を照射し、エチレンの三量化反応を行ってもよい。光の照射により触媒活性が大幅に向上する等の効果が認められる。

【0058】本発明において使用される光は特に限定されるものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、1~2000nmの光が好ましく、より好ましくは200~700nmの光が

用いられる。また、光の照度は特に制限されない。

【0059】光の光源としては、太陽光または人工光源のいずれを用いても良いが、太陽光は照度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては特に限定されるものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ、白熱電球、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホロカソードランプ、金属蒸気放電管、メタルハライドランプ、高圧ナトリウムランプ、トリウムランプ、水銀-トリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0060】光の照射時期は特に制限されるものではないが、前記の(a)成分、(b)成分及び(c)成分からなる触媒に照射してもよいし、またエチレンの三量化反応系に直接照射してもよい。なお、光の照射時間は特に制限されない。

【0061】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、 -100°C ～ 250°C であるが、好ましくは 0°C ～ 200°C である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、絶対圧で $0.01\sim 300\text{ k g / c m}^2$ であり、好ましくは $0.1\sim 300\text{ k g / c m}^2$ である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0062】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した触媒は、公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去することができる。

【0063】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0064】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計(FTR-8100)を用いて、ヌジヨール法で測定した。

【0065】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液中に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製

ガスクロマトグラフ(GC-14A)を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 280°C 、検出器温度 280°C に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.0\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を 40°C から 250°C まで昇温することにより行った。

【0066】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ(GC-14A)を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 300°C 、検出器温度 300°C に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.5\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を 50°C から 300°C まで昇温することにより行った。

【0067】気体中に含まれる生成物は、クロムパック製 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ(GC-9A)を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 200°C 、検出器温度 200°C 及びカラム温度 120°C に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を 0.2 ml 注入することにより行った。

【0068】参考例1

シュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3,5-ジメチルー1-ピラゾリル)メタン 238 mg 、クロムヘキサカルボニル 176 mg 、メシチレン 40 ml 及びトルエン 10 ml を加え、窒素雰囲気下で1時間攪拌しながら加熱還流した。析出した結晶をろ別し、トリス(3,5-ジメチルー1-ピラゾリル)メタンクロムトリカルボニル(0)(以下、錯体Aと称する。)を得た。この錯体のIR分析を行った結果、CO吸収に基づく2本のピークが 1896 cm^{-1} と 1759 cm^{-1} に認められ、トリス(3,5-ジメチルー1-ピラゾリル)メタンがクロムにfacialで配位していることを示した。

【0069】実施例1

内容積 50 ml のステンレス容器に、 0.028 mol / 1 のN,N-ジメチルアニリン/トルエン溶液 1.4 ml 及び乾燥したトルエン 40 ml を入れた(以下、溶液Bと称する。)

【0070】温度計及び攪拌装置を備えた内容積 150 ml のガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを 1.7 mg 、 0.24 mol / 1 のトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液 2.0 ml と乾燥

したトルエン40mlを入れ、混合攪拌した。反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1400rpmに調整後、反応容器にエチレンを導入して、反応容器内の絶対圧力を5kg/cm²とした。ウシオ電気製 超高压水銀ランプ(500W)を用い、外部から光を5分間照射した後、上記溶液Bをエチレンで圧入した。

【0071】以後、エチレンを前記圧力を維持するように導入し続け、80℃、5kg/cm²の反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0072】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1Torr, 100℃)してその重量を測定し、ポリマー重量とした。結果を表1に示す。

【0073】実施例2

0.028mol/lのN,N-ジメチルアニリン/トルエン溶液0.29mlを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0074】実施例3

0.028mol/lのN,N-ジメチルアニリン/トルエン溶液2.9mlを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0075】実施例4~6

N,N-ジメチルアニリンの代わりに、表1に示す三級芳香族アミン化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0076】比較例1

N,N-ジメチルアニリンを用いなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0077】比較例2

N,N-ジメチルアニリンの代わりに、三級脂肪族アミンであるN,N-ジメチルオクタデシルアミン 12mgを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0078】比較例3

N,N-ジメチルアニリンの代わりに、二級アミンであるジドデシルアミン14mgを用いたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0079】

【表1】

触媒	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
Cr 結核 μmol	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
アルキル金属化合物 μmol	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al
三級芳香族アミン μmol	PhNMe ₂	PhNMe ₂	PhNMe ₂	PhN(Pr) ₂	Ph ₂ NMe	Ph ₃ N
溶媒	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
反応条件						
反応温度 ℃	80	80	80	80	80	80
反応圧力 kg/cm ²	5	5	5	5	5	5
反応時間 分	30	30	30	30	30	30
結果						
触媒活性g-1-モノ/g-Cr·h	12600	8380	13000	11900	9050	15600
液体 wt%	99.9	>99.9	99.9	99.7	>99.9	>99.9
固体 (PE) wt%	0.1	trace	0.1	0.3	trace	trace
液体中の 生成物分布 wt%						
C4	1.2	1.6	1.1	0.9	1.5	1.0
C6	97.6	96.5	96.9	96.6	96.4	97.0
C8	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2
C10	0.6	1.3	1.1	1.2	1.1	1.1
C12+	0.4	0.5	0.7	1.2	0.8	0.7
C6 純度 wt%	99.1	99.1	99.1	99.2	99.2	99.1

(注) PhNMe₂: N,N-ジメチルアニリン, PhN(Pr)₂: N,N-ビス(1-プロピル)アニリン, Ph₂NMe: N,N-ジメチルベンザミン, Ph₃N: トリフェニルアミン
C4: ブテン, C6: ヘキセン, C8: オクテン, C10: デセン, C12+: ドデセン以上の高級オレフィン
PE: ポリエチレン, C6純度= (1-ヘキセン/ヘキセン異性体)×100

【0080】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
触媒			
Cr 錯体	錯体A	錯体A	錯体A
μmol	4.0	4.0	4.0
アルキル金属化合物	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al	i-Bu ₃ Al
μmol	480	480	480
三級芳香族アミン	—	C ₁₂ H ₂₇ NMe ₂	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ NH
μmol	—	40	40
溶媒	トルエン	トルエン	トルエン
反応条件			
反応温度	80	80	80
反応圧力	5	5	5
反応時間	30	30	30
結果			
触媒活性g-1-ヘキセン/g-Cr·h	4870	5000	4330
液体	>99.9	99.0	>99.9
固体 (PE)	trace	1.0	trace
液体中の			
生成物分布			
C4	2.4	1.9	2.7
C6	95.6	94.4	95.0
C8	0.2	0.2	0.2
C10	1.4	1.8	1.3
C12+	0.4	1.7	0.8
C6純度	99.1	99.1	99.1

(注) C₁₂H₂₇NMe₂: N,N-ジメチルオクチルアミン, (C₁₂H₂₅)₂NH: N,N-ジドデシルアミン

C4: ブテン, C6: ヘキセン, C8: オクテン, C10: デセン,

C12+: ドデセン以上的高级オレフィン

PE: ポリエチレン, C6純度= (1-ヘキセン/ヘキセン異性体) × 100

【0081】

【発明の効果】本発明によれば、(a) 中性の多座配位子が配位したクロム錯体、(b) アルキル金属化合物及び(c) 三級芳香族アミン化合物(イミンを除く)及び

／または窒素含有複素環式化合物の少なくとも3成分からなるエチレンの三量化触媒を用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC42A BA01A
 BA01B BB00A BB00B BB01A
 BB01B BC01A BC01B BC05A
 BC05B BC06A BC06B BC09A
 BC09B BC13A BC13B BC15A
 BC15B BC16A BC16B BC17A
 BC17B BC19A BC19B BC24A
 BC24B BC27A BC27B CB64A
 CB64B CB64C CB65A CB65B
 CB65C CB74A CB74B CB74C
 CB75A CB75B CB75C CB77A
 CB77B CB77C DB04A DB04B
 DB05A DB05B DB05C EA01
 EB02 EC01 FA02 FA06 FA07
 FA10 GB01
 4J100 AA02P CA01 DA02 FA08
 FA09 JA00

THIS PAGE BLANK (USPTO)